

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2002年 2月12日

出 願 番 号
Application Number:

特願2002-034032

[ST.10/C]:

[JP2002-034032]

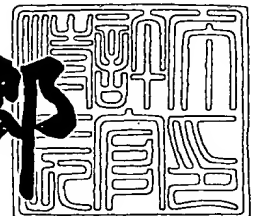
出 願 人
Applicant(s):

海洋科学技術センター

2003年 1月17日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2002-3106501

【書類名】 特許願

【整理番号】 JMSTC01013

【提出日】 平成14年 2月12日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 E21B 7/00

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横須賀市夏島町 2 - 1 5 海洋科学技術センター内

 【氏名】 益井 宣明

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横須賀市夏島町 2 - 1 5 海洋科学技術センター内

 【氏名】 出口 茂

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横須賀市夏島町 2 - 1 5 海洋科学技術センター内

 【氏名】 辻井 薫

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横須賀市夏島町 2 - 1 5 海洋科学技術センター内

 【氏名】 掘越 弘毅

【特許出願人】

 【識別番号】 000124982

 【氏名又は名称】 海洋科学技術センター

【代理人】

 【識別番号】 100078754

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 大井 正彦

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 015196

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 地殻コア試料の採取方法、並びにこれに用いる抗菌性高分子ゲルおよびゲル材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 地殻を掘削して地殻コア試料を得る地殻コア試料の採取方法において、

地殻コア試料を、水に実質上不溶性または難溶性の無機抗菌剤が重合体に分散されてなる抗菌性高分子ゲルにより被覆した状態で採取することを特徴とする地殻コア試料の採取方法。

【請求項 2】 無機抗菌剤が、銀、亜鉛、銅、およびそれらのイオンを含有する化合物の少なくとも一種よりなるものであることを特徴とする請求項 1 に記載の地殻コア試料の採取方法。

【請求項 3】 無機抗菌剤が基体に担持されていることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の地殻コア試料の採取方法。

【請求項 4】 抗菌性高分子ゲルを構成する重合体が、親水性基を含有することを特徴とする請求項 1 から請求項 3 のいずれかに記載の地殻コア試料の採取方法。

【請求項 5】 抗菌性高分子ゲルが、無機抗菌剤を 0. 0 0 0 1 ~ 1 0. 0 質量%の割合で含有することを特徴とする請求項 1 から請求項 4 のいずれかに記載の地殻コア試料の採取方法。

【請求項 6】 重合体と、この重合体に分散された水に実質上不溶性または難溶性の無機抗菌剤とよりなり、地殻を掘削することによる地殻コア試料の採取において、当該地殻コア試料を被覆するために用いられることを特徴とする地殻コア試料採取用の抗菌性高分子ゲル。

【請求項 7】 重合体物質と、この重合体物質に分散された水に実質上不溶性または難溶性の無機抗菌剤とよりなり、水が添加されることにより抗菌性高分子ゲルを生成する粉末状ゲル材料であって、

当該抗菌性高分子ゲルは、地殻を掘削することによる地殻コア試料の採取において、当該地殻コア試料を被覆するために用いられることを特徴とする地殻コア

試料採取用のゲル材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、例えば地殻コアにおける地殻内微生物の研究に供される地殻コア試料の採取方法、並びにこの方法に用いられる抗菌性高分子ゲルおよびゲル材料に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、地殻内部の研究が進展し、地殻内部における深深度の高温高圧環境下における地下微生物の存在が報告されている。これら地下微生物によって構成される地下微生物圏における地殻内微生物の研究によれば、例えば深部地質環境における物質変換や物質移動の影響の解明、更には原始地球における生命の起源およびその進化の解明、または医薬品や新素材の開発などの重要な可能性が秘められている。

【0003】

地殻コア試料は、例えば掘削船を用いて海底地殻の掘削を行うことにより、マントルにより近い深度における地殻から、比較的容易に採取することができる。掘削船を用いて掘削を行う方法の一例としては、例えばライザー掘削法が知られており、この方法では、掘削船より海底に伸びるドリルパイプを回転させてその先端に設けられたドリルビットにより地殻の掘削を行うと共に、掘削される地殻の状況に応じて、比重、粘度、化学組成などを調製した泥水、海水などの循環流体をドリルビットに供給することが行われる。

【0004】

このような方法により採取される地殻コア試料は、その採取作業中に外部からの影響を受けることにより、例えば循環流体に接触することなどが原因となって当該試料が地殻に存在していたままの状態が失われるおそれが大きく、その場合には、当該採取された地殻コア試料は、種々の研究目的に対して無用なものとなる可能性がある。

【0005】

このような問題に対処するため、地殻コア試料を採取する際に、非透過性ゲルによってその表面をコートし、これにより、地殻コア試料を、その機械的構造が外部から保護された状態で採取する方法が、米国特許5,482,123号明細書に開示されている。

しかしながら、この方法においては、外来の異質微生物が表面のコートを透過して内部に進入して地殻コア試料に付着する可能性があり、付着した微生物は地殻コア試料の表面または内部において増殖する可能性がある。

また、實際上、表面コートを形成するゲルの取扱いにおいては、当該ゲルそれ自体に不可避免的に微生物が付着するため、当該微生物による汚染を防止することはきわめて困難である。

そして、以上のような原因または他の原因により、外来の異質微生物により汚染された地殻コア試料は、地殻内微生物の研究に不適なものとなる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

以上のように、従来の地殻コア試料の採取方法では、外部からの異質微生物の混入またはその増殖による微生物汚染に対する措置が十分でないことから、その方法によって採取された地殻コア試料は、地殻内微生物の研究に適したものとはいえない、という問題がある。

本発明は、以上のような事情に基づいてなされたものであって、その目的は、外部からの微生物汚染のおそれがなく、地殻内微生物の研究に適した地殻コア試料を採取することができる方法を提供することにある。

本発明の他の目的は、上記の地殻コア試料の採取方法に用いられる抗菌性高分子ゲルおよびゲル材料を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明の地殻コア試料の採取方法は、地殻を掘削して地殻コア試料を得る地殻コア試料の採取方法において、地殻コア試料を、水に実質上不溶性または難溶性の無機抗菌剤が重合体に分散されてなる抗菌性高分子ゲルにより被覆した状態で

採取することを特徴とする。ここで、無機抗菌剤が、銀、亜鉛、銅、およびそれらのイオンを含有する化合物の少なくとも一種よりなるものであることが好ましい。無機抗菌剤が基体に担持されていることが好ましい。

【0008】

また、抗菌性高分子ゲルを構成する重合体が、親水性基を含有することが好ましく、更に、抗菌性高分子ゲルが、無機抗菌剤を0.0001～10.0質量%の割合で含有することが好ましい。

【0009】

本発明の地殻コア試料採取用の抗菌性高分子ゲルは、重合体と、この重合体に分散された水に実質上不溶性または難溶性の無機抗菌剤とよりなり、地殻を掘削することによる地殻コア試料の採取において、当該地殻コア試料を被覆するために用いられることを特徴とする。

【0010】

本発明の地殻コア試料採取用のゲル材料は、重合体物質と、この重合体物質に分散された水に実質上不溶性または難溶性の無機抗菌剤とよりなり、水が添加されることにより抗菌性高分子ゲルを生成する粉末状ゲル材料であって、当該抗菌性高分子ゲルは、地殻を掘削することによる地殻コア試料の採取において、当該地殻コア試料を被覆するために用いられることを特徴とする。

【0011】

【作用】

以上のような地殻コア試料の採取方法によれば、掘削により地殻から分取される地殻コアは、その全体が抗菌性高分子ゲルにより被覆された状態で採取されることにより、外部からの微生物による微生物汚染を十分有効に防止することができ、仮に、外部微生物が進入した場合にもその増殖が抑制される。しかも、抗菌性高分子ゲルはそれ自体が微生物により汚染されることがない。

【0012】

そして、当該抗菌性高分子ゲルは、無機抗菌剤が重合体に分散されてなる高分子体であって、抗菌性を発揮する無機抗菌剤が水に実質上不溶性または難溶性であることから、当該無機抗菌剤が外部に溶出することがなく、従って、地殻コア

試料が無機抗菌剤によって汚染されることがなくて当該地殻コア試料における生態系が十分に保護されると共に、当該抗菌性高分子ゲルの抗菌性または抗菌作用が安定して長期間にわたって発揮される。

【 0 0 1 3 】

また、重合体物質と、この重合体物質に分散された水に実質上不溶性または難溶性の無機抗菌剤とよりなる粉末状の地殻コア試料採取用のゲル材料によれば、きわめて容易に目的とする抗菌性高分子ゲルを得ることができ、しかも、軽量であるので、その運搬および保管などがきわめて容易であって、実用上、きわめて便利である。

【 0 0 1 4 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

先ず、地殻コア試料を採取するための掘削方法の一例として、ライザー掘削法について、図面を参照して説明する。

図 1 は、掘削船を用いて海底地殻をライザー掘削法により掘削する場合を示す説明図である。

この掘削法においては、海面 1 3 上の掘削船 1 0 に備えられたライザー掘削システムにより、掘削作業が行われる。このライザー掘削システムにおいては、掘削船 1 0 から海中に下方に伸びるライザーパイプ 2 0 が設けられ、このライザーパイプ 2 0 内にはドリルパイプ 2 1 が配設される。このドリルパイプ 2 1 は、その上端が、掘削船 1 0 上の回転駆動機構であるトップドライブ 1 1 に接続されると共に、噴出防止装置 1 4 を介してその下方部分が地殻 1 6 内に進入される構成とされており、下端にはドリルビット 3 0 が設けられている。

【 0 0 1 5 】

掘削船 1 0 には、通常、船底に設けられた複数の推移装置（スラスター） 1 2 a、1 2 b、1 2 c、および、例えば人工衛星を利用した示差式衛星航法システム（DGPS）などを相互に関連させて構成された自動船位保持装置が備えられており、この自動船位保持装置によれば、外洋においても風や潮流などの影響を受けずに、海底面 1 5 における掘削孔を中心とした小半径の領域内に船体位置を

保持することができる。

【0016】

そして、トップドライブ11により、ドリルパイプ21を介してドリルビット30が回転されることにより、地殻16がその表面から掘削され、それに伴ってドリルパイプ21の下端は地殻16内に下降して行く。このとき、ドリルビット30には、ライザーパイプ20を介して、泥水や海水などからなる循環流体が供給される。また、噴出防止装置14の下部に設けられた、長さの異なる複数のケーシングパイプ17が掘削深度に応じて挿入され、これにより、掘削孔における壁面の崩落が防止される。15は地殻表面（海底面）である。

【0017】

噴出防止装置14には、多数の圧力放出用安全弁が設けられており、これらの安全弁により掘削孔内の圧力が制御され、これにより、高圧の炭化水素ガスや地殻内間隙水などの急激な噴出が制御され、安全な掘削工程が確実に継続される。

【0018】

図2は、ドリルパイプ21が配設されたライザーパイプ20の構成を示す説明用断面図である。

この図2に示すように、ライザーパイプ20は、メインパイプ22と、このメインパイプ22内に配設されたドリルパイプ21とによる二重管構造とされており、ドリルパイプ21の内部流通路24により、循環流体が供給されると共にコアサンプリングシステムなどが掘削孔まで案内される。一方、メインパイプ22とドリルパイプ21との間に形成される環状流通路25により、循環流体が掘削船10に返送される循環流路が形成される。

【0019】

すなわち、循環流体はドリルビット30に供給され、下端部先端から掘削孔内に放出され、その後、環状流通路25を介して循環される。この循環流体は、例えば地殻における地質などに応じて、比重、粘度、化学組成などを適宜調製した流体であって、例えば掘削現場において入手される泥水に種々の物質を混入したものなどを用いることができる。

なお、實際上、メインパイプ22およびドリルパイプ21は、そのエレメント

の多数が順次に連結されることによって、必要な長さおよびその増加が達成される。27はキル・チョークライン、28はラインホルダーである。

【0020】

以上のライザー掘削法は下記のような長所を有しており、これにより、安定した掘削作業を行うことが可能な方法である。

(1) 掘削屑の除去

ドリルビット30から放出された循環流体により、掘削孔の底に溜まった掘削屑が環状流通路25を介して掘削船10に運搬される。

【0021】

(2) 掘削孔壁面の保護および安定化

ドリルビット30より放出された循環流体における粘性成分が掘削孔の壁面に付着して薄膜状の保護膜18（図5参照）が形成され、これにより、掘削孔内における壁面の崩落が防止される。

また、循環流体の組成における比重を高めることにより、深深度における地層圧に対する圧力の均衡化を図ることができ、かつ、地層内流体の掘削孔内への進入を防止する作用が得られる。

(3) ドリルビットの冷却および潤滑

ドリルビット30は、循環流体がその表面に接触することにより冷却され、次第に上昇する地殻熱によって過度に昇温することが抑制されると共に、このドリルビット30と地殻とにおける潤滑作用が得られるため、ドリルビット30における摩擦の程度が低減し、ドリルビット30の磨耗が軽減される。

【0022】

(4) 掘削船10上に送られた循環流体に含有される掘削屑の構成物質などを逐次分析し監視することによって、現に掘削を行っている地殻の地質状況を、常に確認し、把握することが容易である。

【0023】

以上のことから理解されるように、地殻16の掘削を行うドリルパイプ21およびドリルビット30は、その先端部から循環流体を供給放出することができるものであることが必要であり、その回転軸に沿った中心部分に開口を有するいわ

ゆるコアリングドリルビットが好ましく用いられる。

また、実際に用いられる具体的なコアサンプリングシステムの例としては、例えば標準ロータリーコアバーレル（RCB）、ピストン式コアバーレル（APC）、モーター駆動コアバーレル（MDCB）、圧力保持コアバーレル（PCS）などをインナーバーレルとして有するものを挙げることができ、地殻の地質状態によって適宜使い分けられる。

【0024】

以下、本発明の地殻コア試料の採取方法を、標準ロータリーコアバーレル（RCB）を利用したライザー掘削法において実施する場合について、具体的に説明する。

図3～図5は、掘削作業におけるドリルパイプおよびドリルビットの状態を断面で示す説明用断面図であって、図3は掘削を開始する直前の状態を、図4は掘削を開始した直後の状態を、また図5は掘削が進んだ状態を、それぞれ示す。

【0025】

この例におけるコアサンプリングシステムは、ドリルパイプ21を構成するアウターバーレル23内に、パイプ状のインナーバーレル40が配設されており、アウターバーレル23の先端にはドリルビット30が設けられている。

ドリルビット30は、アウターバーレル23の下端面において、その周方向に並ぶよう、各々下方に突出する半球状の複数のカッター部が形成され、カッター部の各々には複数のカッターエレメント31が固定されている。そして、インナーバーレル40の下端は、このカッター部に包囲される位置において開口を有する構成とされている。

ここに、ドリルビット30のカッターエレメント31は、その回転によって描かれる軌跡の最内周面が、インナーバーレル40の内周より僅かに内側に位置される状態とされている。

【0026】

インナーバーレル40の下端には、リング状の封止部材41を介してその開口が塞がれるよう、ディスク状のゲル吐出口部材42が、液密性を保った状態で、かつ当該インナーバーレル40内を相対的に上下方向に移動可能に配設されてい

る。

このゲル吐出口部材 4 2 には、インナーバーレル 4 0 の内部と外部とを連通する上下方向に伸びるゲル吐出孔 4 8 が形成されており、また、当該ゲル吐出口部材 4 2 を開閉する開閉弁機構 4 5 が上下動自在に設けられている。すなわち、開閉弁機構 4 5 は、ゲル吐出口部材 4 2 の内面側に配置された弁部材 4 4 と、ゲル吐出口部材 4 2 を上下方向に摺動自在に貫通する連結ロッド 4 3 と、この連結ロッド 4 3 の下端に設けられた、ゲル吐出口部材 4 2 の外面側（下面側）に位置する作用ディスク 4 6 が設けられて構成されており、連結ロッド 4 3 は、当該ゲル吐出口部材 4 2 の上下方向の厚さよりも大きい長さを有するものとされている。そして、インナーバーレル 4 0 の内部には、後述する抗菌性高分子ゲル（以下、「抗菌性ゲル」という。） 4 7 が充填されている。

【 0 0 2 7 】

このようなコアサンプリングシステムにおいて、掘削の作業が実際に開始される直前の状態では、図 3 に示すように、ドリルビット 3 0 が地殻表面 1 5 に到達しておらず、従って、開閉弁機構 4 5 における連結ロッド 4 3 はゲル吐出口部材 4 2 の下面から突出しており、インナーバーレル 4 0 内に充填された抗菌性ゲル 4 7 の圧力により、弁部材 4 4 がゲル吐出口部材 4 2 の上面に押圧されてゲル吐出孔 4 8 が閉塞されており、従って抗菌性ゲル 4 7 が外部に吐出されることはない。

【 0 0 2 8 】

次に、図 4 に示すように、地殻 1 6 の掘削が開始されると、アウターバーレル 2 3 およびインナーバーレル 4 0 が回転しながら地殻表面 1 5 から下方に下降することにより、連結ロッド 4 3 における下端の作用ディスク 4 6 が地殻表面 1 5 により上方に押し上げられ、これにより、連結ロッド 4 3 を介して弁部材 4 4 がゲル吐出口部材 4 2 の内面（上面）より離間してゲル吐出孔 4 8 が開放される結果、インナーバーレル 4 0 の内部が外部と連通した状態となり、その結果、インナーバーレル 4 0 内の抗菌性ゲル 4 7 は、ゲル吐出孔 4 8 を介して外部に吐出される。

【 0 0 2 9 】

掘削工程が更に進行すると、図5に示すように、アウターバーレル23およびインナーバーレル40が掘削と共に下降して行くが、開閉弁機構45は、ゲル吐出口部材42のゲル吐出孔48が連通された状態を維持したまま、インナーバーレル40内を相対的に上方に移動する。

そして、ドリルビット30のカッターエレメント31の回転によって形成される円柱状コア部分Pの外周面は、インナーバーレル40の内周より僅かに内側に位置される状態とされていることから、円柱状コア部分Pの外周壁面とインナーバーレル40の内周壁面との間に狭い環状間隙Gが形成され、その結果、当該円柱状コア部分Pは、当該環状間隙Gを介してインナーバーレル40内に収容された状態となる。

【0030】

換言すると、掘削が進行してアウターバーレル23およびインナーバーレル40が下方に移動するに従い、相対的に、周囲が削られて形成された円柱状コア部分Pがドリルビット30の中央の開口部よりインナーバーレル40の内部に進入する。

そして、インナーバーレル40内に進出した円柱状コア部分Pが折り取られることによって分取され、これが地殻コア試料として、インナーバーレル40と共に、ワイヤーなどにより、ドリルパイプ21内を介して掘削船10上に回収される。

【0031】

以上のように、円柱状コア部分Pは、下降するカッター部により掘削されることによって形成されて行くが、この掘削の過程では、ゲル吐出口部材42は、そのゲル吐出孔48が開閉弁機構45によって連通した状態が維持されたまま、次第に形成されて行く円柱状コア部分Pと共に相対的にインナーバーレル40内に進入して行くこととなる。従って、ゲル吐出孔48を介して、インナーバーレル40内に充填されていた抗菌性ゲル47が環状間隙Gに吐出されて行き、次第に形成されて行く円柱状コア部分Pの外周面に付着して行くこととなる。このようにして、図6に示すように、地殻コア37の外表面が抗菌性ゲル36によって被覆された状態の地殻コア試料35が形成される。

【 0 0 3 2 】

そして、以上のようにして、次第に形成されて行く円柱状コア部分 P に対して、その上端から抗菌性ゲル 4 7 が供給されるので、円柱状コア部分 P に付着した抗菌性ゲル 4 7 は、実質的に、ドリルビット 3 0 に内部流通路 2 4 を介して供給される循環流体の影響を受けることがなく、しかも抗菌性ゲル 4 7 はジャム状の流動性を有するものであるために、円柱状コア部分 P が折り取られたときにその端面にも回り込むこととなるので、地殻コア試料 3 5 は抗菌性ゲル 4 7 によって完全に被覆されるようになる。

【 0 0 3 3 】

本発明は、以上のような地殻コア試料の採取方法において、重合体と、この重合体に分散された、水に実質上不溶性または難溶性の無機抗菌剤（以下、「特定の無機抗菌剤」ともいう。）とよりなる抗菌性ゲルを用いる点に特徴を有するものである。この抗菌性ゲルを形成する重合体は、ジャム状の高粘度流動体である。

【 0 0 3 4 】

抗菌性ゲルを構成する特定の無機抗菌剤としては、必要な抗菌性を発揮し、水に実質上不溶性または難溶性のものであれば特に制限されるものではないが、特に、銀、亜鉛、銅、それらのイオンを含有する化合物を挙げることができ、これらを単独で、または 2 種以上を混合して用いることができる。

【 0 0 3 5 】

前記特定の無機抗菌剤は、粉末状の、例えば無機化合物および有機化合物の少なくとも一方よりなる基体に担持された状態で重合体中に混練されて分散されていることが好ましい。

ここで、基体である無機化合物としては、リン酸カルシウム、シリカアルミナマグネシウム、シリカゲル、無機ガラス、ゼオライト、リン酸ジルコニウム、カルシウム・亜鉛・アルミニウムリン酸複塩、ケイ酸カルシウムなどを好ましく用いることができる。

そして、特定の無機抗菌剤を構成する粉末としては、その粒径が 0. 0 1 ~ 1 0 0 μ m、特に 0. 1 ~ 1 0 μ m であることが好ましく、これにより当該無機抗

菌剤を重合体中に均一に分散させることが可能となると共に、当該無機抗菌剤が重合体中に存在する網目構造中に安定に保持され、かつ、必要な抗菌作用が発現されることとなる。

【0036】

抗菌性ゲルを構成する重合体は、親水性基を含有してなるものであり、例えば親水性基を有する単量体を重合させることにより得られる。これにより重合体は、それ自体が親水性を有するものとなると共に、抗菌性ゲルが親水性を有するものとなり、その結果、当該抗菌性ゲルにおいて、水による膨潤が容易であって適度の粘性を得ることが容易であり、しかも、地殻コア試料に対して高い親和性が得られるため、優れた被覆性が得られる点で好ましい。

【0037】

以上のような重合体を形成する単量体としては、得られる重合体に水酸基を付与するヒドロキシメチル基含有メタクリル酸エステル、ヒドロキシエチル基含有メタクリル酸エステル、ヒドロキシメチル基含有アクリル酸エステル、ヒドロキシエチル基含有アクリル酸エステル、ビニルアルコール、またはグリセリン、エチレングリコール、プロピレングリコール、エチレン・プロピレングリコール、テトラメチレングリコールなどのアルキレングリコール、；得られる重合体にアミノ基を付与するN-アクリロイルトリス（ヒドロキシメチル）メチルアミン、N-メタクリロイルトリス（ヒドロキシメチル）メチルアミン、アリルアミン塩、ビニルアミン、ビニルイミダゾール、ビニルイミダゾリン塩、；得られる重合体にアミド基を付与するアクリルアミド、メタクリルアミド、N，N-ジメチルアクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-ビニル-N-メチルアセトアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、N-（2-ヒドロキシプロピル）アクリルアミド、N-（2-ヒドロキシプロピル）メタクリルアミド、ビニルピロリドン、N-アクリロイルモルホリン；得られる重合体にカルボキシル基を付与するアクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、またはこれらカルボキシル基のアルカリ金属塩、N，N-ジメチルメタクリレート、N，N-ジメチルエチルアクリレート、N，N-ジメチルエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレ-

ト、ヒドロキシプロピルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート；得られる重合体にスルホン酸基を付与するスルホン酸基のアルカリ金属塩；得られる重合体に第4級アンモニウム塩基を付与する、対イオンとして塩素イオンまたは臭素イオンを有するビニルベンジルジメチル n -オクチルアンモニウム塩、ビニルベンジルジメチル n -デシルアンモニウム塩、ビニルベンジルジメチル n -ドデシルアンモニウム塩、ビニルベンジルジメチル n -ヘキサデシルアンモニウム塩、2-アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウム塩および2-メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウム塩、アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩、メタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩、スチレンアンモニウム塩、ビニルピリジン、アクリロイルオキシアルキルピリジニウム塩化合物、メタクリロイルオキシアルキルピリジニウム塩化合物；得られる重合体にポリエーテル鎖またはポリアミン鎖の少なくとも1種を付与するアルキレンイミン、アルキレンアミンなどを用いることが好ましい。

【0038】

抗菌性ゲルを形成する重合体は、共重合体であってもよく、この場合には上記の単量体のうち適宜の2種以上を選択して用いることができ、この場合には、得られる共重合体に特定の特性を得ることができる点で好ましい。

【0039】

また、共重合体を構成する共重合性単量体の一部または全部として、架橋性単量体を用いることができる。この架橋性単量体としては、例えばN, N'-メチレンビスアクリルアミド、ジエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジビニルエーテル、エチレングリコールジメタクリレート、ポリ（エチレングリコール）ジアクリレート、ポリ（エチレングリコール）ジメタクリレート、ポリ（プロピレングリコール）ジメタクリレートなどを1種または2種以上用いることが好ましい。

【0040】

以上において抗菌性ゲルは、特定の無機抗菌剤を0.0001～10.0質量%、特に0.001～1.0質量%、更に、0.005～0.1質量%の割合で含有することが好ましい。

【0041】

抗菌性ゲルを形成する重合体を得る方法は特に限定されるものではなく、一般的に用いられている重合方法、具体的にはラジカル重合開始剤を用いたラジカル重合反応を利用することができる。

ラジカル重合開始剤としては、一般的に用いられるラジカル重合開始剤であれば特に限定されることなく使用することができ、例えば過酸化水素、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、*t*-ブチルヒドロパーオキシド、アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミド)ジヒドロクロライド、2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]ジヒドロクロライド、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロライドなどを挙げることができる。また、公知のレドックス系開始剤、例えば過酸化水素と硫酸第一鉄、過硫酸カリウムと亜硫酸水素ナトリウムなども用いることができる。

【0042】

また、重合反応に用いられる溶媒としては、水、または、水と水溶性有機溶媒との混合液、その他を用いることができる。水溶性有機溶媒の具体例としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-プロパノールなどのアルコール類、ホルムアミド、ジメチルホルムアミドなどのアミド化合物類、ジオキサン、アセトニトリル、ジメチルスルホキシドなどの極性溶媒を挙げることができる。

重合反応は、用いられる単量体およびラジカル重合開始剤の種類、その他の条件に応じた温度および反応時間で行えばよく、例えば重合反応温度は50～90℃、重合反応時間は3～24時間程度とされる。この重合反応においては、例えば窒素ガスなどによる不活性ガス雰囲気とされることが必要である。

【0043】

重合体は、これに水を接触させて膨潤させることにより、適宜の粘性を有するジャム状の流動体である抗菌性ゲルを得ることができる。

ここに、抗菌性ゲルは、常温において、ずれ速度が $6.8 \sim 17 \text{ sec}^{-1}$ のときに粘度が $8.0 \sim 30.0 \text{ N s m}^{-2}$ 、特に $8.5 \sim 24.0 \text{ N s m}^{-2}$ であるこ

とが好ましい。

【0044】

本発明において用いられる抗菌性ゲルは、通常、適宜の手段、例えば脱水処理をすることにより、重合体物質と、この重合体物質に分散された水に実質上不溶性または難溶性の無機抗菌剤とよりなる粉末状のゲル材料とすることができる。この粉末状のゲル材料は、重量が大幅に減少したものであることから、その運搬および保管が容易である上、単に水に接触させることにより膨潤状態としてゲル状に還元させて抗菌性ゲルとすることができる点で、きわめて有利である。すなわち、粉末状のゲル材料を用いると、掘削現場において水を添加するのみの作業により容易に必要な抗菌性ゲルを調製することができ、しかも添加する水の量を調整することにより、掘削する地殻地質などに適した粘度状態の抗菌性ゲルを得ることができる。

【0045】

以上のような抗菌性高分子ゲルによれば、重合体に分散された無機抗菌剤により優れた抗菌作用が得られる。しかも、無機抗菌剤は、水に実質上不溶性または難溶性であるため、当該無機抗菌剤が抗菌性ゲルの外部に分離して溶出することがなく、重合体中に確実に保持されることとなる。従って、採取される地殻コア試料が無機抗菌剤によって汚染されることがなくて当該地殻コア試料の生態系が十分に保護されると共に、当該抗菌性高分子ゲルの抗菌性または抗菌作用が安定して長期間にわたって発揮される。

また、当該無機抗菌剤の作用により、抗菌性高分子ゲルそれ自体においても微生物が増殖することがなく、地殻コア試料に対する微生物汚染の汚染源となることがない。

【0046】

本発明に係る地殻コア試料の採取方法が実施される場合の掘削方法は、特定のものに限定されず、公知の種々の掘削方法において実施することができる。特に、上述のライザー掘削法のような掘削船を利用した海底地殻の掘削において容易に実施することができる。

【0047】

以上、本発明の地殻コア試料の採取方法を具体的に説明したが、本発明においては種々変更を加えることが可能である。

【 0 0 4 8 】

【実験例】

<調製例 1>

(金属微粒子を含有した高分子ゲルの調製)

アクリルアミド 24.9 g (700 mM)、および N, N' -メチレンビスアクリルアミド 0.65 g (8 mM) と、2, 2' -アゾビス (2-アミジノプロパン) ジヒドロクロライド 0.24 g (1.7 mM) とを、重合反応溶媒である純水 500 ml と共に、反応器である耐圧瓶に添加し、内部空気を窒素ガスで 30 分間置換した後、重合反応溶液を保持する耐圧瓶を 70℃ のインキュベーターに入れて重合反応処理を行った。

得られた重合体を耐圧瓶より取り出し、蒸留水に浸漬して未反応の残留モノマーを除去し、得られた固形の共重合体を粉碎し、この粉碎物に抗菌剤として、粒径が 10.0 μ m の銀粉末を 0.01 質量% となる比率で混合して試料 1 を得た。

【 0 0 4 9 】

<調製例 2 ~ 4>

調製例 1 における抗菌性単量体の調製において、銀の代わりに他の金属粉末よりなる抗菌剤を用いたこと以外は同様にして、共重合体を得た。

すなわち、調製例 2 では、抗菌剤として粒径が 1.0 μ m の亜鉛粉末を共重合体に混合して試料 2 を得、調製例 3 では、抗菌剤として粒径が 1.0 μ m の銅粉末を共重合体に混合して試料 3 を得、調製例 4 では、リン酸カルシウムに銀を担持させ安定化させた粉末状の無機銀系抗菌剤アパサイダー (サンギ社製) を共重合体に混合して試料 4 を得た。

【 0 0 5 0 】

<比較用基準試料の調製例>

アクリルアミド 24.9 g (700 mM)、および N, N' -メチレンビスアクリルアミド 0.65 g (8 mM) と、2, 2' -アゾビス (2-アミジノプロ

パン) ジヒドロクロライド 0.24 g (1.7 mM) とを、重合反応溶媒である純水 500 ml と共に、反応器である耐圧瓶に添加し、内部空気を窒素ガスで 30 分間置換した後、重合反応溶液を保持する耐圧瓶を 70℃ のインキュベーターにおいて重合反応処理を行った。

得られた重合体を耐圧瓶より取り出し、蒸留水に浸漬して未反応の残留モノマーを除去し、得られた固形の共重合体を粉砕して比較用基準試料を得た。

【0051】

<実験例 1>

(ゲル表面における抗菌性評価)

下記表 1 に示す各微生物を、菌数が 1×10^5 cell/ml となるよう生理食塩水溶液に添加し分散させて得られた菌溶液の各々を、培地成分を含有していない寒天プレート上に塗布した。

ただし、菌がストレプトマイセスアルブス (*Streptomyces albus* IFO 13014) およびアスペルギルステレウス (*Aspergillus terreus* IFO 6346) である場合においては、菌体が均一に分散した生理食塩水溶液を調製することが困難であったため、培養菌体を生理食塩水溶液に添加して激しく攪拌し、遠心分離処理することによって得られた上澄み溶液を用いた。

【0052】

そして、当該寒天プレートに塗布された菌溶液の上に、上記の調製例 1 ~ 調製例 4 の試料 1 ~ 試料 4 から得られた抗菌性ゲル、および比較用基準試料のそれぞれを重層し、室温で 6 時間放置した。

なお、以上の実験において、用いた菌は、次の通りである。

【0053】

【表 1】

No	微生物名	英語表記	
1	エッセルキア コリ	<i>Escherichia coli</i>	ATCC 12435
2	プセウドモナス アエルギノサ	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	IFO 13275
3	ビブリオ ジアゾトロフィカス	<i>Vibrio diazotrophicus</i>	DSM 2604
4	サイトファエーガ マリノフラータ	<i>Cytophaga marinoflava</i>	JCM 8517
5	フォトバクテリウム フォスフォレウム	<i>Photobacterium phosphoreum</i>	ATCC 11040
6	シワネラ プトレファシエンス	<i>Shewanella putrefaciens</i>	IAM 12079
7	バチルス スブチリス	<i>Bacillus subtilis</i>	JCM 1465
8	プラノコッカス シトレウス	<i>Planococcus citreus</i>	IFO 15849
9	アルスロバクター グロビフォルミス	<i>Arthrobacter globiformis</i>	JCM 1332
10	スタフィロコッカス コンディメンチ	<i>Staphylococcus condimentii</i>	JCM 6074
11	ストレプトマイセス アルブス	<i>Streptomyces albus</i>	IFO 13014
12	サッカロマイセス セレビジエ	<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	IFO 10217
13	アスペルギルス テレウス	<i>Aspergillus terreus</i>	IFO 6346
14	ロドトルラ グルチニス	<i>Rhodotorula glutinis</i>	JCM 8208

【0054】

その後、各抗菌性ゲルおよび比較用基準試料に培地成分を滴下し、各菌種の増殖至適温度において、エッセルキアコリおよびプセウドモナスアエルギノサについては24時間、バチルススブチリスおよびアスペルギルステレウスについては48時間、これら以外の菌種については72時間の間、培養を行った。

【0055】

培養後において、各試料、または比較用基準試料と接触させた寒天プレート上における単位面積あたりに形成されたコロニー数を顕微鏡を用いて計測して評価を行った。すなわち、下記式1より算出された生存率Aが1%未満の場合を「優

」、生存率Aが1～10%の場合を「良」、生存率Aが10%を超える場合を「不可」と評価し、各試料1～試料4についての評価の結果を、下記表2に示した。

ただし、菌がストレプトマイセスアルブスおよびアスペルギルステレウスである場合については、抗菌性ゲルと接触した寒天プレート上において明らかにコロニーが形成されていない場合を「優」、それ以外の場合を「不可」と評価した。

ここに、生存率Aは、下記式1によって算出される。

【0056】

【数1】

式1

生存率A (%) = (抗菌性ゲルが接触した寒天プレート上の単位面積あたりに形成されたコロニー数 / 比較用基準試料が接触した寒天プレート上の単位面積あたりに形成されたコロニー数) × 100

【0057】

<実験例2>

(外来の異質微生物の進入に対するゲルの抗菌性評価)

試料1～試料4および比較用基準試料の各々を、内径が15mmのカラムの底部に厚さが10mmとなるように充填した。

そして、上記表1に示す各微生物を、菌数が 1×10^6 cell/mlとなるよう生理食塩水溶液に添加し分散させて得られた菌溶液の各々5mlをカラムに添加し、室温で放置した。ここに、ストレプトマイセスアルブスおよびアスペルギルステレウスにおいては、培養菌体を生理食塩水溶液に添加して激しく攪拌し、遠心分離処理することによって得られた上澄み溶液を用いた。その後、カラム下から落下した生理食塩水溶液を採取し、寒天培地上に塗布した。また、比較用基準試料からは生理食塩水溶液の落下が認められなかったため、比較用として、抗菌性ゲル通過前の生理食塩水溶液を寒天培地上に塗布した。

【0058】

そして、各菌種の増殖至適温度で培養を行い、形成されたコロニー数を顕微鏡を用いて計測し、下記式2により算出された生存率Bが1%未満の場合を「優」

、生存率Bが1～10%の場合を「良」、生存率Bが10%を超える場合を「不可」と評価し、各試料1～試料4についての評価の結果を、下記表2に示した。

ただし、菌がストレプトマイセスアルブスおよびアスペルギルステレウスである場合については、寒天培地上において明らかにコロニーが形成されていない場合を「優」、それ以外の場合を「不可」と評価した。

ここに、生存率Bは、下記式2によって算出される。

【0059】

【数2】

式2

生存率B (%) = (抗菌性ゲルを通過した生理食塩水溶液から形成されたコロニー数 / 抗菌性ゲル通過前の生理食塩水溶液から形成されたコロニー数) × 100

【0060】

<実験例3>

(地殻コア試料を用いたゲルの抗菌性の評価)

実際に地殻を掘削して採取された地殻コア試料であって、試料1～試料4から得られる抗菌性ゲルおよび比較用基準試料の各々により覆われたものを、室温で6時間放置した。

そして、各々の抗菌性ゲルおよび比較用基準試料のコート層に外部から培地を浸透させ、室温において72時間の間培養を行い、地殻コア試料の表面に形成されたコロニー数を顕微鏡を用いて計測し、下記式3により算出された生存率Cが1%未満の場合を「優」、生存率Cが1～10%の場合を「良」、生存率Cが10%を超える場合を「不可」と評価し、各試料1～試料4についての評価の結果を、下記表3に示した。

ここに、生存率Cは、下記式3によって算出される。

【0061】

【数3】

式3

生存率C (%) = (抗菌性ゲルで覆った地殻コア試料の単位面積あたりに形成

されたコロニー数／比較用基準試料で覆った地殻コア試料の単位面積当たりに形成されたコロニー数) × 100

【0062】

【表 2】

微生物No.	抗菌性単量体							
	試料 1		試料 2		試料 3		試料 4	
	A	B	A	B	A	B	A	B
	1	優	優	優	優	優	優	優
	2	優	優	優	優	優	優	優
	3	優	優	優	優	優	優	優
4	優	優	優	優	優	優	優	優
5	優	優	優	優	優	優	優	優
6	優	優	優	優	優	優	優	優
7	優	優	優	優	優	優	優	優
8	優	優	優	優	優	優	優	優
9	優	優	優	優	優	優	優	優
10	優	優	優	優	優	優	優	優
11	優	優	優	優	優	優	優	優
12	優	優	優	優	優	優	優	優
13	優	優	優	優	優	優	優	優
14	優	優	優	優	優	優	優	優

【0063】

上記表 2 において、A 欄はゲル表面における抗菌性の評価を示す欄、B 欄は外来の異質微生物の進入に対するゲルの抗菌性評価を示す欄である。

【0064】

【表 3】

実験例	抗菌性単量体			
	試料 1	試料 2	試料 3	試料 4
地殻コア試料を用いたゲルの抗菌性の評価	優	優	優	優

【0065】

上記表2および表3の結果から、試料1～試料4の抗菌性ゲルによれば、各種の微生物に対して、優れた抗菌性を示すことが明らかである。従って、地殻コア試料の採取方法において、これらの抗菌性ゲルを地殻コア試料を被覆するために用いることにより、微生物汚染のない状態で地殻コア試料を採取することができ、この地殻コア試料は、地殻内微生物の研究に適したものである。

【0066】

【発明の効果】

本発明の地殻コア試料の採取方法によれば、掘削により地殻から分取される地殻コアは、その全体が抗菌性高分子ゲルにより被覆された状態で採取されることにより、外部からの微生物による微生物汚染を十分有効に防止することができ、仮に、外部微生物が進入した場合にもその増殖が抑制される。しかも、抗菌性高分子ゲルはそれ自体が微生物により汚染されることがない。

【0067】

そして、当該抗菌性高分子ゲルは、無機抗菌剤が重合体に分散されてなる高分子体であって、抗菌性を発揮する無機抗菌剤が、水に実質上不溶性または難溶性であることから、当該無機抗菌剤が外部に溶出することがなく、従って、地殻コア試料が無機抗菌剤によって汚染されることがなくて当該地殻コア試料における生態系が十分に保護されると共に、当該抗菌性高分子ゲルの抗菌性または抗菌作用が安定して長期間にわたって発揮される。

【0068】

また、重合体物質と、この重合体物質に分散された水に実質上不溶性または難溶性の無機抗菌剤とよりなる粉末状の地殻コア試料採取用のゲル材料によれば、きわめて容易に目的とする抗菌性高分子ゲルを得ることができ、しかも、軽量であるので、その運搬および保管などがきわめて容易であって、実用上、きわめて便利である。

【図面の簡単な説明】

【図1】

図1は、掘削船を用いた海底地殻の掘削作業中の状態を、その一部を簡略化し

て示した説明図である。

【図 2】

図 2 は、ライザーパイプを構成する構成ユニットの詳細を、ドリルパイプが通った状態のメインパイプにおける管軸に沿った断面と共に示す、説明用一部断面図である。

【図 3】

図 3 は、海底の掘削を開始する直前のドリルパイプおよびドリルビットを、その管軸に沿った断面を一部を簡略化して示した説明用断面図である。

【図 4】

図 4 は、海底の掘削を開始した直後のドリルパイプおよびドリルビットを、その管軸に沿った断面を一部を簡略化して示した説明用断面図である。

【図 5】

図 5 は、海底の掘削中のドリルパイプおよびドリルビットを、その管軸に沿った断面を一部を簡略化して示した説明用断面図である。

【図 6】

図 6 は、抗菌性ゲルに被覆された地殻コア試料を示す、筒軸に垂直な断面を示す説明用斜視図である。

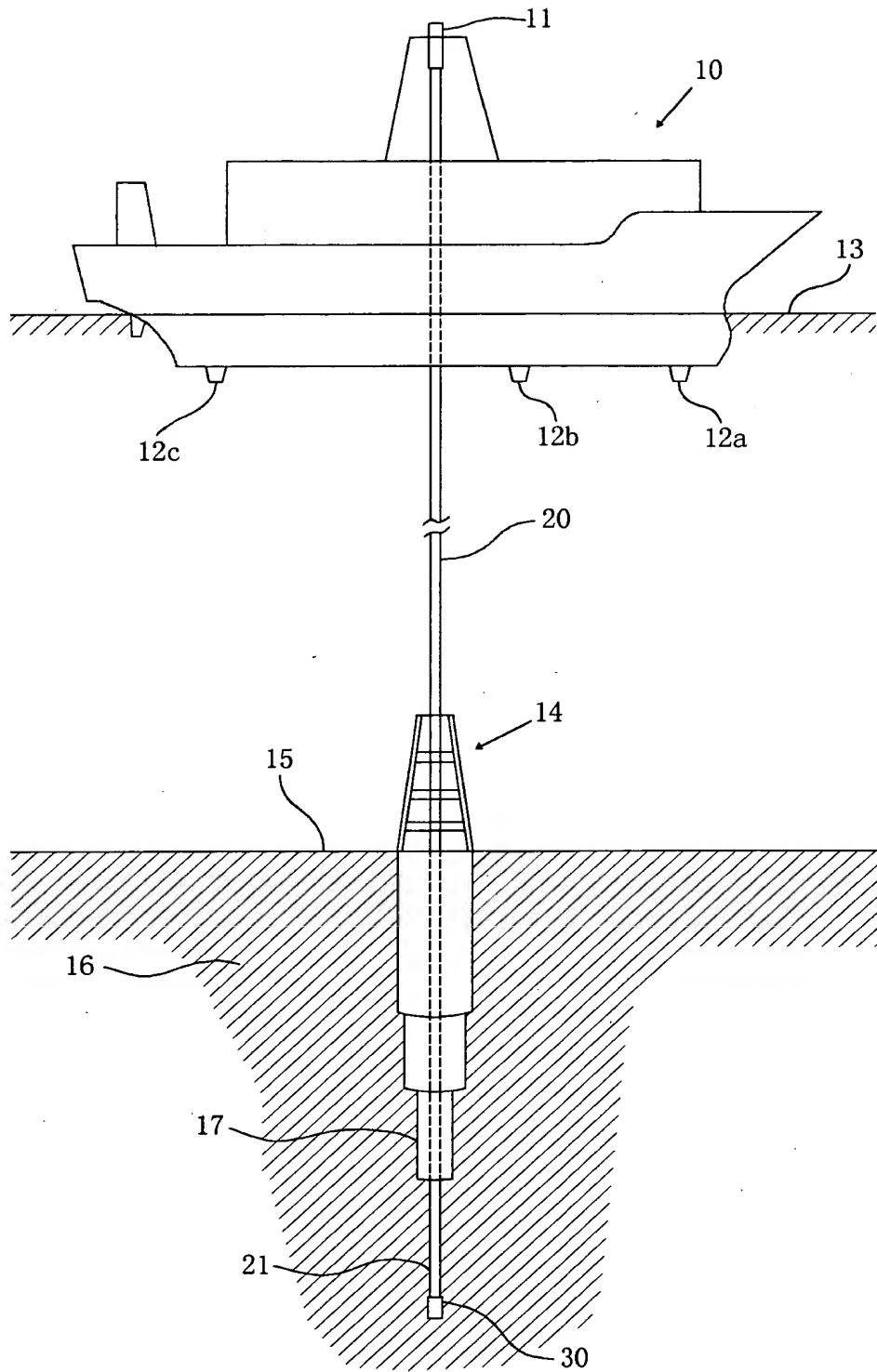
【符号の説明】

- 10 掘削船
- 11 トップドライブ
- 12 a、12 b、12 c 推移装置
- 13 海面
- 14 噴出防止装置
- 15 地殻表面
- 16 地殻
- 17 ケーシングパイプ
- P 円柱状コア部分
- G 環状間隙
- 18 保護膜

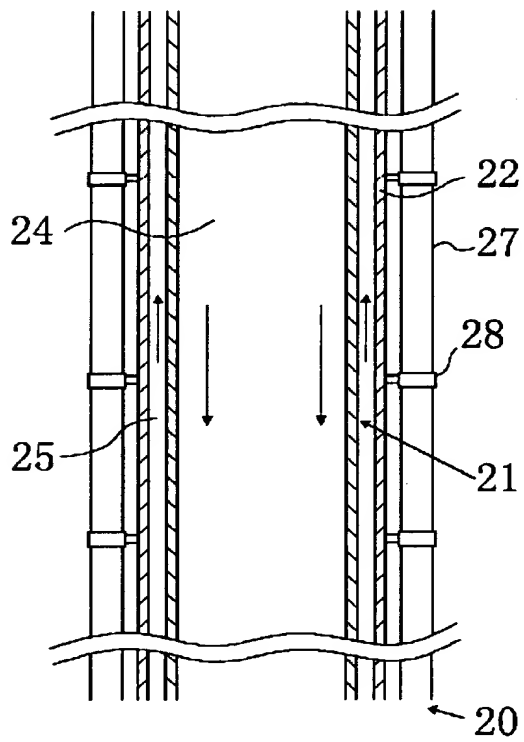
- 20 ライザーパイプ
- 21 ドリルパイプ
- 22 メインパイプ
- 23 アウターバーレル
- 24 内部流通路
- 25 環状流通路
- 27 キル・チョークライン
- 28 ラインホルダー
- 30 ドリルビット
- 31 カッターエレメント
- 35 地殻コア試料
- 36 抗菌性ゲル
- 37 地殻コア
- 40 インナーバーレル
- 41 封止部材
- 42 ゲル吐出口部材
- 43 連続ロッド
- 44 弁部材
- 45 開閉弁機構
- 46 作用ディスク
- 47 抗菌性ゲル
- 48 ゲル吐出孔

【書類名】 図面

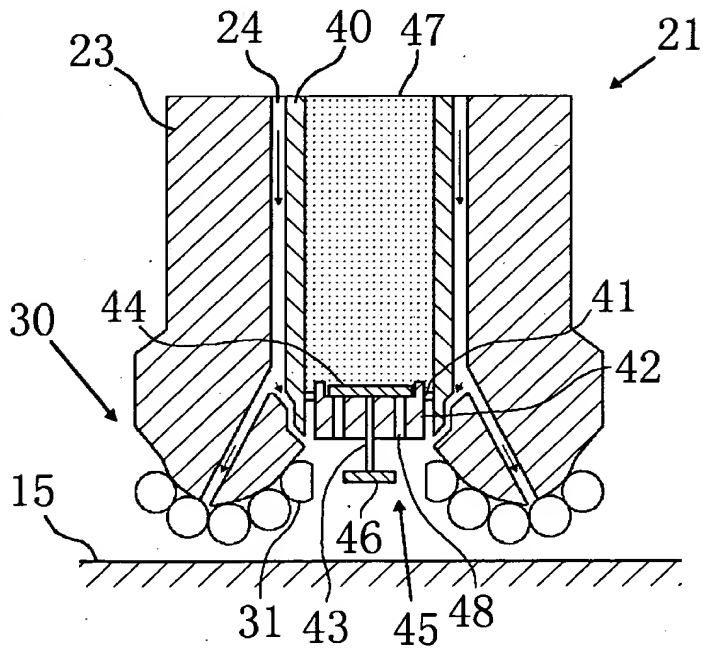
【図 1】



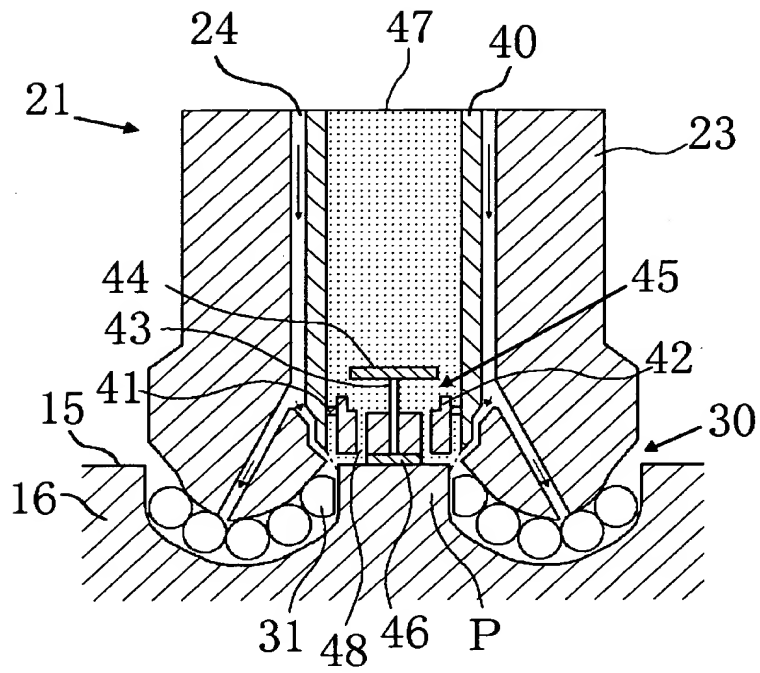
【図 2】



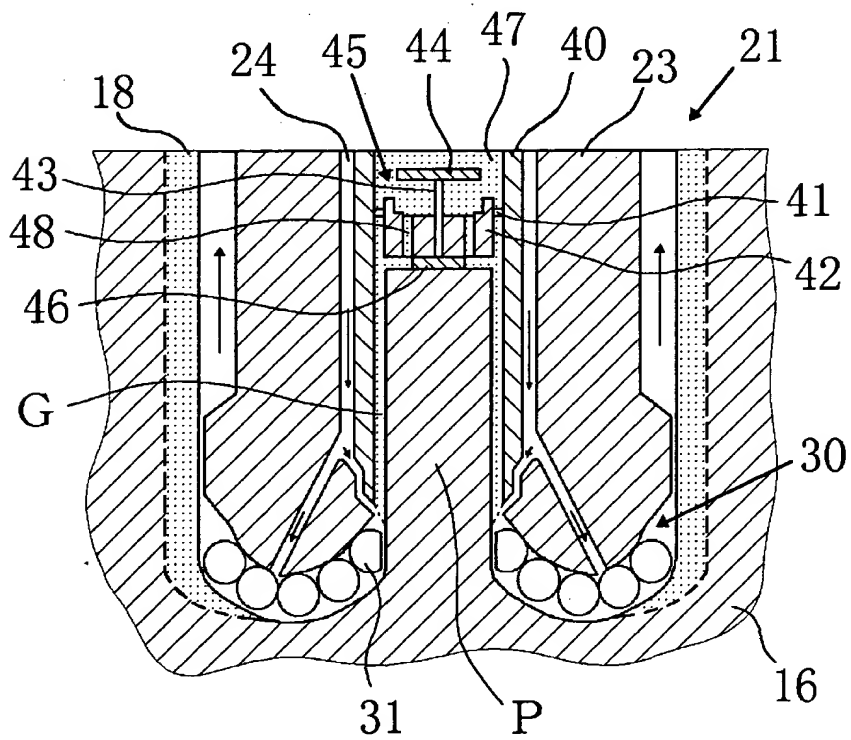
【図 3】



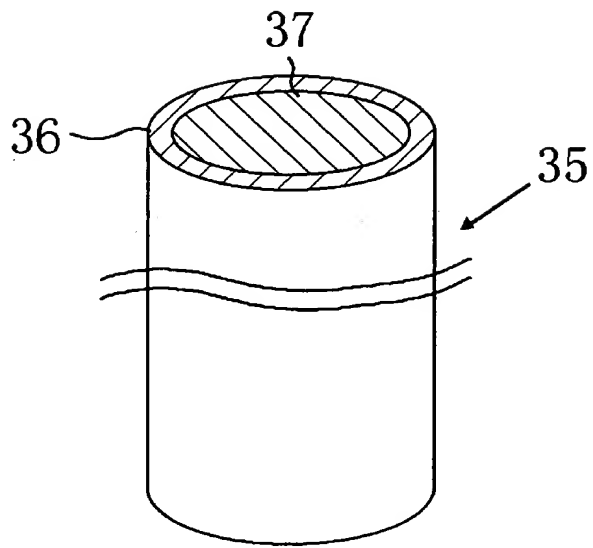
【図4】



【図5】



【図 6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 外部からの微生物汚染のおそれがなく、地殻内微生物の研究に適した地殻コア試料を採取することができる方法、この地殻コア試料の採取方法に用いられる抗菌性高分子ゲルおよびゲル材料を提供すること。

【解決手段】 地殻コア試料の採取方法においては、地殻コア試料を、無機抗菌剤が重合体に分散されてなる抗菌性高分子ゲルにより被覆した状態で採取することを特徴とする。無機抗菌剤が、銀、亜鉛、銅、およびそれらのイオンを含有する化合物の少なくとも一種よりなるものであり、無機抗菌剤が、基体に担持されていることが好ましい。抗菌性高分子ゲルが、無機抗菌剤を 0.0001～10.0 質量%の割合で含有することが好ましい。重合体と、無機抗菌剤とよりなり、地殻コア試料を被覆するために用いられることを特徴とする地殻コア試料採取用の抗菌性高分子ゲルおよび、そのゲル材料が提供される。

【選択図】 図 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000124982]

1. 変更年月日 1990年 8月29日
[変更理由] 新規登録
住 所 神奈川県横須賀市夏島町2-15
氏 名 海洋科学技術センター